

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-319932

(43)Date of publication of application : 03.12.1993

(51)Int.Cl. C04B 35/56

(21)Application number : 04-155809

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 22.05.1992

(72)Inventor : HIRASAWA TERUHIKO  
KOBAYASHI YUKIO  
KONO OSAMU  
TAJIMA SHIGENOBU

## (54) PRODUCTION OF SILICON CARBIDE PART

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a silicon carbide part having stable density and strength and excellent thermal shock resistance by granulating a mixture containing specific amounts of coarse silicon carbide powder and fine silicon carbide powder and sintering the granules in a non-oxidizing atmosphere.

CONSTITUTION: The silicon carbide part is produced by mixing (A) 40-60 pts.wt. of coarse silicon carbide powder having an average particle diameter of 40-70  $\mu$  m, (B) 10-30 pts.wt. of fine silicon carbide powder having an average particle diameter of 5-30  $\mu$  m, (C) 5-15 pts.wt. of carbon powder having an average particle diameter of 1-5  $\mu$  m and (D) an organic binder to obtain a mixture having an A/B weight ratio of (1.5-2.5)/1, granulating the mixture, calcining a formed article of the granules in a non-oxidizing atmosphere and subjecting the calcined product to reactive sintering.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-319932

(43) 公開日 平成5年(1993)12月3日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 4 B 35/56

1 0 1 V

審査請求 未請求 請求項の数2

(全4頁)

(21) 出願番号 特願平4-155809  
(22) 出願日 平成4年(1992)5月22日

(71) 出願人 000002060  
信越化学工業株式会社  
東京都千代田区大手町二丁目6番1号  
(72) 発明者 平沢 照彦  
福井県武生市北府2-1-5 信越化学工業  
株式会社磁性材料研究所内  
(72) 発明者 小林 幸夫  
福井県武生市北府2-1-5 信越化学工業  
株式会社磁性材料研究所内  
(72) 発明者 河野 修  
福井県武生市北府2-1-5 信越化学工業  
株式会社磁性材料研究所内  
(74) 代理人 弁理士 小島 隆司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化珪素質部材の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 平均粒径40～70 $\mu$ mの粗粒炭化珪素粉末40～60重量部、平均粒径5～30 $\mu$ mの微粒炭化珪素粉末10～30重量部及び平均粒径1～5 $\mu$ mの炭素粉末5～15重量部に有機結合剤を加えて混合造粒し、この混合造粒粉を成形し、得られた成形体を非酸化性雰囲気にて仮焼した後、反応焼結させることを特徴とする炭化珪素質部材の製造方法を提供する。

【効果】 本発明の炭化珪素質部材の製造方法によれば、粗粒と微粒のSiC粉末を特定割合で併用したものを原料粉末として使用したことにより、組織が均一でかつ高強度並びに耐熱応力性、耐熱衝撃性に優れ、半導体拡散炉用として好適な炭化珪素質部材を品質的にバラツキが少なく安定に製造することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 平均粒径  $40 \sim 70 \mu\text{m}$  の粗粒炭化珪素粉末  $40 \sim 60$  重量部、平均粒径  $5 \sim 30 \mu\text{m}$  の微粒炭化珪素粉末  $10 \sim 30$  重量部及び平均粒径  $1 \sim 5 \mu\text{m}$  の炭素粉末  $5 \sim 15$  重量部に有機結合剤を加えて混合造粒し、この混合造粒粉を成形し、得られた成形体を非酸化性雰囲気にて仮焼した後、反応焼結させることを特徴とする炭化珪素質部材の製造方法。

【請求項 2】 平均粒径  $40 \sim 70 \mu\text{m}$  の粗粒炭化珪素粉末と平均粒径  $5 \sim 30 \mu\text{m}$  の微粒炭化珪素粉末との配合割合が重量比として  $1.5 \sim 2.5 : 1$  である請求項 1 記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体拡散炉の構成部材、特にラジアントチューブとして好適に用いられる一般構造用炭化珪素質部材の製造方法に関し、更に詳述すると均一な組織を有し、このために強度が均一でかつ耐熱衝撃性が向上した炭化珪素質部材を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、反応焼結法による炭化珪素質部材は、平均粒径  $5 \sim 20 \mu\text{m}$  の微粒炭化珪素 (SiC) 粉末と平均粒径  $1 \sim 5 \mu\text{m}$  の炭素 (C) 粉末にフェノール樹脂等の有機結合剤を加えて混合造粒し、この混合造粒粉を成形、仮焼した後、に熔融金属珪素 (Si) を含浸させたものであった。

【0003】 しかしながら、この方法では造粒での混合が不十分となり、また有機結合剤を多く使用しているために仮焼した際の収縮に伴う変形が大きく、更に仮焼体中の気孔径が小さく、Si 含浸時の反応ムラ等が発生し易いため、得られた炭化珪素質部材は組織的に不均一で密度、強度共にバラツキが生じるものである。このため、半導体拡散炉等の熱サイクルが負荷される使用条件においては耐熱応力性、耐熱衝撃性が劣るものであった。

【0004】 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、組織的に均一でかつ高強度であり、耐熱衝撃性に優れた半導体拡散炉用の炭化珪素質部材の反応焼結法による製造方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段及び作用】 本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、原料として平均粒径  $40 \sim 70 \mu\text{m}$  の粗粒 SiC 粉末と平均粒径  $5 \sim 30 \mu\text{m}$  の微粒 SiC 粉末とを併用すること、この場合粗粒 SiC 粉末と微粒 SiC 粉末との配合割合をそれぞれ  $40 \sim 60$  重量部及び  $10 \sim 30$  重量部とし、好ましくは前者と後者との比率を重量比として  $1.5 \sim 2.5 : 1$  とすること、更にこの SiC 粉末混合物に C 粉末  $5 \sim 15$  重量部を加え、有機結合剤を加えて混合造

粒し、この混合造粒粉をラバープレスにてチューブ形状に成形したところ、得られる成形体が組織的に均一かつ高密度であることを知見した。

【0006】 更に、上記成形体を非酸化性雰囲気にて加熱して仮焼体を作製した後、反応焼結させ、焼結体としたところ、組織的に均一で高強度かつ熱サイクル負荷時の線膨張変化も均一で耐熱応力性、耐熱衝撃性に優れ、半導体拡散炉用部材又は一般構造用の炭化珪素質部材、特にラジアントチューブとして好適に使用することができることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

【0007】 以下、本発明を更に詳述すると、本発明の炭化珪素質部材の製造方法は、平均粒径  $40 \sim 70 \mu\text{m}$  の粗粒 SiC 粉末  $40 \sim 60$  重量部と平均粒径  $5 \sim 30 \mu\text{m}$  の微粒 SiC 粉末  $10 \sim 30$  重量部及び平均粒径  $1 \sim 5 \mu\text{m}$  の C 粉末  $5 \sim 15$  重量部に有機結合剤を加えて混合造粒し、この混合造粒粉を成形し、得られた成形体を非酸化性雰囲気にて仮焼した後、反応焼結させるものである。

【0008】 ここで、本発明において、SiC 粉末の粗粒と微粒との配合割合は、上記配合組成量の範囲内で粗粒：微粒  $= 1.5 \sim 2.5 : 1$  (重量比) が望ましい。粗粒の割合が  $2.5$  を超えると粗粒及び微粒間の成形体での結合が不十分となり、そのため組織が不均一となる場合が生じる。一方、微粒に対して粗粒が  $1.5$  より小さいと、上記と同様に結合が不十分で成形体が組織的に不均一となり、かつ成形体中の気孔径が小さくなり Si 含浸時のムラ等が発生し易くなる場合が生じる。

【0009】 更に、C 粉末の配合量は  $5 \sim 15$  重量部であるが、C 粉末が  $5$  重量部より少ないと反応焼結による過程で新たに生成される SiC と原料 SiC 粉末との結合性が悪く、得られる焼結体は組織的に不均一かつ低強度となる。一方、C 粉末が  $15$  重量部を超えると成形体での組織が不均一となり易く、更に反応焼結により生成される SiC と原料 SiC 粉末との結合も不均等となるため、得られる焼結体は組織的に不均一で、密度、強度共にバラツキが大きく、耐熱応力性、耐熱衝撃性において劣るものとなる。

【0010】 次に、有機結合剤としては、特に制限されるものではないが、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、フuran樹脂等を使用することが好ましい。また、その配合割合は  $15 \sim 30$  重量部とすることが好ましい。有機結合剤が  $15$  重量部より低い場合は、得られる成形体の密度及び強度が低く、また仮焼体中の気孔量が少なく、Si 含浸時の反応ムラ等が発生し易くなる場合が生じる。一方、有機結合剤が  $30$  重量部を超えると、仮焼及び焼結での収縮率が大きく、変形等の問題が生じる場合がある。

【0011】 上記粗粒 SiC 粉末、微粒 SiC 粉末、C 粉末、有機結合剤はアセトン等の有機溶剤を用いて湿式

混合することができ、これを造粒乾燥することができるが、このようにして得られた造粒物は次いで常法によりチューブ状等の所望の形状に成形される。この場合、本発明によれば、上述したように得られた成形体は、粗粒と微粒のSiC粉末を上記特定量で併用していることにより、組織的に均一で高密度である。

【0012】この成形体は、次いで窒素等の非酸化性雰囲気下に通常500～1000℃で加熱して仮焼体とし、更に真空中において1500～1800℃程度の温度で熔融金属Siを含浸させることにより反応焼結させ、炭化珪素質部材を得るものである。

【0013】このようにして製造された炭化珪素質部材は、組織的に均一であり、強度が高く、耐熱衝撃性に優れているため、半導体拡散炉用部材として有効に用いられる。

【0014】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の炭化珪素質部材の製造方法によれば、粗粒と微粒とのSiC粉末を特定量で併用したものを原料粉末として使用したことにより、組織が均一でかつ高強度並びに耐熱応力性、耐熱衝撃性に優れ、このため半導体拡散炉用として好適な炭化珪素質部材を品質的にバラツキが少なく安定に製造することができる。

【0015】

【実施例】以下、実施例と比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0016】〔実施例1、2、比較例〕平均粒径45μmの高純度SiC粉末45重量部、平均粒径5～30μmの高純度SiC粉末30重量部、平均粒径5μmのC粉末5～12重量部（実施例1：5重量部、実施例2：12重量部）に有機結合剤として粉末フェノール樹脂20重量部を加え、更にアセトン60重量部を加えて、これらをボールミル中で10時間混合し、得られた混合物を造粒し、乾燥させた。

【0017】次に、この乾燥造粒粉をラバープレスにより圧力を加えて成形し、外径188mm、内径178mm、長さ2000mmのチューブ状成形体を得た。

【0018】次いで、このチューブ状成形体を窒素ガス雰囲気下にて600℃に加熱し、フェノール樹脂を硬化

させることで仮焼体を作製し、更にこの仮焼体を1500℃に加熱して熔融金属Siを含浸させながら反応焼結させた（実施例1、2）。

【0019】比較のため、平均粒径5～20μmの高純度SiC粉末60重量部と平均粒径5μmのC粉末10重量部に有機結合剤として粉末フェノール樹脂30重量部を加え、更にアセトン60重量部を加えて、これらをボールミル中で10時間混合し、得られた混合物を造粒し、乾燥させた。以下、実施例と同様にして焼結体を得た（比較例）。

【0020】このようにして得られたチューブ状成形体の一部を切断し、光学顕微鏡にて組織観察を行った。

【0021】その結果、比較例の成形体においては、SiCとSiの分布が不均一であり、部分的に大きなSiだまりが認められるのに対して、実施例1、2の成形体においては、SiCとSiが均一に分布しており、しかも空隙は全く認められなかった。なお、実施例1、2の顕微鏡写真（倍率100倍）を参考写真1、2として示す。

【0022】次に、上記実施例1、2及び比較例のチューブ状焼結体よりテストピース（3×4×40mm）を作製し、3点曲げにより強度測定並びに焼結体より切り出した幅50mmのリングによる密度測定を行うと共に、下記の熱衝撃試験方法にて、リングが破壊する臨界破損温度差ΔT（℃）を調べた。結果を表1に示す。

【0023】熱衝撃試験方法

図1に示すように、ヒーター1を配設した加熱室2内に試料リング3を配置し、その片側に断熱材4を配設してリング3の片側をヒーター1から遮蔽し、リング3のヒーター曝露側3aとヒーター遮蔽側3bの温度をそれぞれ熱電対5、6で測定し、その温度をT<sub>1</sub>℃及T<sub>2</sub>℃と設定した後、リング3を容器7内の水8中に浸漬し、リング3の破損状態を調べ、臨界破損温度差ΔTを下記式から求めた。

【0024】

【数1】

$$\Delta T(^{\circ}\text{C}) = \frac{T_1 + T_2}{2} - \text{水温}$$

【0025】

【表1】

	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	強度 (kg/mm <sup>2</sup> )	臨界温度差ΔT (℃)
実施例(1)	3.00±0.01	38±1	225～250
実施例(2)	3.08±0.01	40±1	225～250
比較例	3.00±0.02	47±3	125～175

【0026】表1の結果より、比較例の焼結体においては密度、強度共にバラツキが生じ、耐熱衝撃性に劣るのであるのに対して、実施例の焼結体では、密度、強度

共に安定で、かつ耐熱衝撃性に優れるものであることが確認された。

【図面の簡単な説明】

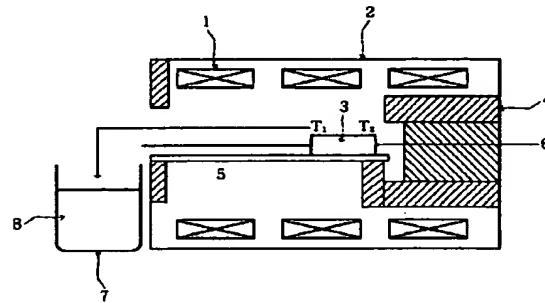
【図1】本発明の実施例と比較例において、臨界破損温度差を求めるために使用された熱衝撃試験炉の概略図である。

【符号の説明】

- 1 ヒーター  
2 加熱室

- 3 試料リング  
4 断熱材  
5 熱電対  
6 熱電対  
7 容器  
8 水

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 田島 重信  
福井県武生市北府2-1-5 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内